



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|--|-----------|---|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : D21H 27/28, 17/69 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 97/26410 (43) Date de publication internationale: 24 juillet 1997 (24.07.97) |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00055</p> <p>(22) Date de dépôt international: 14 janvier 1997 (14.01.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 96/00380 15 janvier 1996 (15.01.96) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ARJO WIGGINS S.A. (FR/FR); 117, quai du Président-Roosevelt, F-92130 Issy-les-Moulineaux (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MAGNIN, Henri (FR/FR); Le Guillermet, F-38850 Charavines (FR). PER-RIN, Claude (FR/FR); 375, rue du Bois, F-38140 Apprieu (FR). CAULET, Pierre (FR/FR); Le Bas Guillermet, F-38850 Charavines (FR).</p> <p>(74) Mandataire: DOMANGE, Maxime; Arjo Wiggins S.A., 117, quai du Président-Roosevelt, F-92442 Issy-les-Moulineaux Cédex (FR).</p> | | <p>(81) Etats désignés: BR, CA, CN, JP, PL, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p> |

(54) Title: PAPER-BASED SHEET AND ABRASION-RESISTANT LAMINATES

(54) Titre: FEUILLE PAPETIERE ET STRATIFIES RESISTANTS A L'ABRASION

(57) Abstract

A paper-based sheet comprising abrasive particles which, in use, impart high abrasion resistance thereto is disclosed. The sheet comprises abrasive particles coated with a non-abrasive material, particularly a polymer. The particles are selected from alumina, silica, boron nitride, silicon carbide, titanium carbide, tungsten carbide, zirconium oxide, cerium oxide, glass and ceramic particles or mixtures thereof. Laminates comprising said sheet and methods for making such sheets and laminates are also disclosed.

(57) Abrégé

L'invention concerne une feuille papetière comportant des particules abrasives lui conférant à l'usage une résistance à l'abrasion élevée. Elle se caractérise par le fait qu'elle comporte des particules abrasives enrobées dans une matière non abrasive, en particulier dans un polymère. Selon l'invention les particules sont choisies parmi les particules d'alumine, de silice, du nitrure de bore, du carbure de silicium, du carbure de titane, du carbure de tungstène, de l'oxyde de zirconium, de l'oxyde de cérium, du verre, de céramique ou leurs mélanges. L'invention concerne aussi les stratifiés la comportant ainsi que les procédés de fabrication des feuilles et des stratifiés.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | |
|----|---------------------------|----|--|----|-----------------------|
| AT | Arménie | GB | Royaume-Uni | MW | Malawi |
| AT | Autriche | GE | Géorgie | MX | Mexique |
| AU | Australie | GN | Guinée | NE | Niger |
| BB | Barbade | GR | Grèce | NL | Pays-Bas |
| BE | Belgique | HU | Hongrie | NO | Norvège |
| BF | Burkina Faso | IE | Irlande | NZ | Nouvelle-Zélande |
| BG | Bulgarie | IT | Italie | PL | Pologne |
| BJ | Bénin | JP | Japon | PT | Portugal |
| BR | Brésil | KE | Kenya | RO | Roumanie |
| BY | Bélarus | KG | Kirghizistan | RU | Fédération de Russie |
| CA | Canada | KP | République populaire démocratique de Corée | SD | Soudan |
| CF | République centrafricaine | KR | République de Corée | SE | Suède |
| CG | Congo | KZ | Kazakhstan | SG | Singapour |
| CH | Suisse | LI | Liechtenstein | SI | Slovénie |
| CI | Côte d'Ivoire | LK | Sri Lanka | SK | Slovaquie |
| CM | Cameroon | LR | Libéria | SN | Sénégal |
| CN | Chine | LT | Lituanie | SZ | Swaziland |
| CS | Tchécoslovaquie | LU | Luxembourg | TD | Tchad |
| CZ | République tchèque | LV | Lettonie | TG | Togo |
| DE | Allemagne | MC | Monaco | TJ | Tadjikistan |
| DK | Danemark | MD | République de Moldova | TT | Trinité-et-Tobago |
| EE | Estonie | MG | Madagascar | UA | Ukraine |
| ES | Espagne | ML | Mali | UG | Ouganda |
| FI | Finlande | MN | Mongolie | US | Etats-Unis d'Amérique |
| FR | France | MR | Mauritanie | UZ | Ouzbékistan |
| GA | Gabon | | | VN | Viet Nam |

FEUILLE PAPETIERE ET STRATIFIES RESISTANTS A L'ABRASION

L'invention concerne une feuille papetière comportant des particules abrasives lui conférant à l'usage une résistance à l'abrasion élevée. Cette feuille est utilisée notamment dans la fabrication des stratifiés, elle leur confère en surface une résistance à l'abrasion accrue.

L'invention concerne aussi les stratifiés la comportant ainsi que les procédés de fabrication des feuilles et des stratifiés.

Depuis de nombreuses années, on emploie des stratifiés comme matériaux dans les habitations et les locaux commerciaux et industriels. Des applications typiques de tels stratifiés sont les revêtement de sols, en particulier les revêtements imitant le parquet, les revêtements des meubles, des dessus de table, des chaises et autres. Ils sont par conséquent soumis à de nombreux frottements qui abrasent leur surface; une qualité recherchée pour ces stratifiés est donc une résistance à l'abrasion élevée, elle doit être extrêmement élevée pour les sols.

La résistance à l'abrasion peut être caractérisée par la résistance dite TABER, mesurée selon la norme NF-EN 483-2 (1991) et exprimée en nombre de tours.

Pour un usage domestique intensif d'un stratifié, sa résistance à l'abrasion doit correspondre à une résistance TABER d'au moins 4000 tours et doit atteindre 10000 à 12000 tours pour un usage en lieux publics.

Il existe plusieurs sortes de panneaux décoratifs : les panneaux dits haute pression, les panneaux dits basse pression et les panneaux recouverts d'une feuille, appelée feuille finie, adhésive.

On produit les stratifiés dits haute pression à partir d'une âme constituée de feuilles imprégnées de résine. Ces feuilles sont généralement en papier kraft et ont été imprégnées d'une résine thermodurcissable, le plus souvent d'une résine phénolique.

Après avoir imprégné les feuilles de résine, on les sèche, on les découpe, puis on les empile les unes sur les autres. Le nombre de feuilles dans la pile dépend des applications et varie entre 3 et 9, mais peut être supérieur.

On place ensuite sur la pile de feuilles constituant l'âme, une feuille décorative. Une telle feuille est en général une feuille de papier portant un motif imprimé ou de couleur ou comportant des particules décoratives, imprégnée d'une résine thermodurcissable ne noircissant pas à la chaleur, par exemple des résines de mélamine-formaldéhyde, des résines de benzoguanamine-formaldéhyde, des résines de polyester insaturé; parfois cette feuille n'est pas imprégnée, la résine étant apportée par fluage de la résine des feuilles qui l'entoure. En général, on place au-dessus de la feuille décorative,

une feuille protectrice de recouvrement, dépourvue de motif et transparente dans le stratifié final; en terme de métier, cette feuille protectrice est appelée "over-lay" ou "overlay". On place ensuite la pile de feuilles imprégnées dans une presse à stratifier dont les plateaux sont munis d'une tôle conférant l'état de surface au stratifié. Puis, on densifie la pile par chauffage, à une température de l'ordre de 110°C à 170°C, et par pressage, à une pression de l'ordre de 5,5 MPa à 11 MPa, pendant environ 25 à 35 minutes, pour obtenir une structure unitaire.

On fixe ensuite cette structure sur un support de base, par exemple on la colle sur un panneau de particules.

On produit les stratifiés dits basse pression en utilisant uniquement une feuille décorative imprégnée de résine thermodurcissable et éventuellement une feuille overlay que l'on stratifie directement sur le support de base pendant un cycle court, la température étant de l'ordre de 160 à 175°C et la pression de 1,25 MPa à 1,6 MPa.

La troisième sorte de panneaux décoratifs est constituée par les panneaux composés d'un support de base, en général un panneau de particules de bois ou de fibres agglomérées, et d'une feuille de papier décorative imprégnée d'une composition contenant un liant ou une résine mélamine-formaldéhyde et un polymère, fixée sur le support au moyen d'un adhésif.

Dans ce cas-ci la feuille de papier est une feuille décorative de couleur uniforme ou comportant des motifs décoratifs. La couleur ou les motifs sont généralement appliqués par impression sur la feuille, avant ou après imprégnation. On applique en plus un vernis ou une laque qui a pour but de protéger la surface de la feuille. Un exemple d'une telle feuille, appelée feuille finie ou feuille imprégnée, et le panneau décoratif la comportant sont décrits dans la demande de brevet WO-A-9517551.

La feuille protectrice dite "overlay" est traditionnellement fabriquée par égouttage d'une suspension aqueuse de fibres de cellulose peu raffinées. Cette feuille est de grammage faible, compris entre 10 et 50 g/m² et est non opacifiée. Elle est imprégnée d'une résine thermodurcissable, ce qui entraîne sa transparentisation dans le stratifié final et permet d'observer le décor du stratifié. La résine est choisie le plus souvent parmi les résines mélamines, urées ou de polyester insaturé.

Cette feuille overlay protège la surface du stratifié, en particulier elle accroît sa résistance à l'abrasion car elle permet un apport supplémentaire de résine thermodurcissable.

Pour avoir une résistance à l'abrasion très élevée il faut utiliser une feuille overlay de fort grammage mais cela nuit à la bonne visibilité du décor à travers cette feuille.

C'est la manière la plus courante d'augmenter la résistance à l'abrasion des stratifiés.

Cependant cette résistance peut encore être accrue par l'emploi de particules ayant une abrasivité élevée, donc résistantes à l'abrasion, appelées dans le métier particules abrasives. Leur caractère abrasif est lié à leur dureté et à leur morphologie qui présente de nombreuses arêtes. Ces particules sont présentes dans ou sur la feuille "overlay" ou sur la feuille décor elle-même.

Pour ne pas perturber la transparence de la feuille overlay après imprégnation, d'une part elles doivent être transparentes à translucides ou de couleur blanche à blanc grisâtre et d'autre part elles ne doivent pas être d'une taille moyenne trop élevée, de préférence inférieure ou égale à 200 μm et ne doivent pas être présentes en quantités trop importantes.

10 Cependant pour avoir une résistance à l'abrasion élevée il est préférable que la taille des particules soit la plus élevée possible et/ou d'ajouter ces particules en quantités importantes.

On a ainsi décrit l'utilisation de particules minérales très dures, comme par exemple celles d'alumine ou corindon, de silice dont le quartz, le nitrure de bore, le carbure de silicium, le carbure de titane, le carbure de tungstène; leur dureté Mohs est comprise entre 3 et 10, voire plus. Ces particules ont été citées dans de nombreux brevets, en particulier dans les brevets GB-A-1139183, GB-A-1578879, DE-A-2107091, FR-A-2104707, FR-A-2139990, US-A-3661673, US-A-5141799 et CA 836522.

Ces particules peuvent être introduites dans ou sur la feuille de papier :

- 20 - soit par incorporation en masse avec la pâte à papier lors de la fabrication de la feuille, cependant comme ces particules ont un caractère abrasif, il se produit une usure rapide de la machine à papier; un autre inconvénient est que les particules ont une mauvaise rétention dans le papier,
- soit par dépôt à l'aide d'une seconde caisse de tête sur la machine à papier mais il se produit toujours une usure de la machine,
- soit par imprégnation ou par couchage en même temps que la résine d'imprégnation, après avoir été mélangées à la résine, et éventuellement après impression de la feuille dans le cas d'une feuille décorative, mais un inconvénient est qu'il est difficile de bien homogénéiser le mélange, une ségrégation des particules pouvant se produire et ainsi donner une mauvaise tenue des particules sur la feuille,
- 25 - soit par dépôt, en particulier par pulvérisation électrostatique, sur la feuille préalablement imprégnée de résine, ce procédé décrit dans le brevet FR-B-2104707, déposé en 1970 pour pallier les inconvénients cités de l'art antérieur, réduit le nombre de machines de fabrication soumises à l'abrasion cependant la pulvérisation est difficilement uniforme et crée une atmosphère poussiéreuse.
- 30

Par ailleurs quel que soit le procédé d'incorporation des particules abrasives, on a toujours une usure rapide des machines à stratifier, en particulier des tôles des plateaux des presses à stratifier.

Un inconvénient de cette usure des tôles des presses est que l'état de surface qu'elles confèrent aux stratifiés est aussi altéré. Ceci est particulièrement gênant pour obtenir des stratifiés à haut brillant car ce brillant est donné essentiellement par l'état de surface de la tôle; actuellement il n'est donc pas possible de produire des stratifiés à haut brillant et très résistants à l'abrasion.

Depuis plus de vingt-cinq ans, on essaie donc d'introduire des particules dites abrasives dans ou sur une feuille cellulosique cependant sans parvenir à éviter l'usure des machines de fabrication des feuilles et/ou des stratifiés.

Par ailleurs on connaît, notamment par les demandes de brevet citées ci-après, des particules présentant une certaine abrasivité et qui ont été enrobées de façon plus ou moins complète par une autre matière. Par exemple dans la demande de brevet français FR-A-1543107, déposée en 1967, on a décrit des enrobages comprenant des cires, des paraffines ou des alcools gras pour enrober des produits solides utilisés comme additifs pour des matières plastiques ou des résines. Cet enrobage diminue l'effet abrasif créé par les produits solides, en particulier par l'oxyde de titane, sur les appareils de fabrication des plastiques ou résines. Cette demande de brevet ne concerne donc pas une feuille papetière et ne vise pas à obtenir des produits résistants à l'abrasion.

Dans la demande de brevet anglais GB-A-1574068, déposée en 1976, on a décrit le revêtement de produits tels que des fibres ou des pigments ou des microcapsules par une couche discrète de cellulose régénérée. Ce traitement diminue l'usure de la toile de la machine à papier par ces produits grâce à l'amélioration de la rétention de ces produits. Le principe ici est de retenir le plus possible de produits dans la feuille lors de sa formation, ainsi il se dépose moins de produits sur la toile de la machine à papier et donc ils l'usent moins. Le but n'est donc pas que la matière d'enrobage diminue directement l'abrasivité des particules ni, a fortiori, qu'elle la restitue ultérieurement.

Dans le brevet japonais JP-B-93007063 de MITSUBISHI on a décrit des particules minérales dont des particules d'alumine ou de silice encapsulées dans un polymère choisi notamment parmi les polystyrènes et ses dérivés, les polymères de l'acide (méth)acrylique ou de ses esters alkyl, les polyacrylamides, les polyacrylonitriles, les poly(acétate de vinyle).

Dans la demande de brevet japonais JP-A-05015772 de NIPPON JUNYAKU on a décrit des particules minérales dont des particules d'alumine ou de silice encapsulées dans un copolymère de l'acide (meth)acrylique et d'un monomère vinylique.

Dans les demandes de brevet EP-A-380428 ou EP-A-505230 de RHONE POULENC on a décrit l'enrobage de particules minérales par des organopolysiloxanes. Le but recherché ici est de charger les latex d'organopolysiloxanes pour conférer de meilleures caractéristiques mécaniques aux latex et il a été trouvé que d'encapsuler les charges améliorait la synergie, la compatibilité entre ces charges et les latex. Il ne s'agit donc pas de diminuer l'abrasivité des charges minérales.

Dans cet art antérieur, le traitement d'enrobage des particules a été fait par l'homme du métier pour obtenir un enrobage permanent des particules et ne vise pas à fournir une feuille contenant ces particules et qui aurait une résistance à l'abrasion élevée et/ou conférerait une telle résistance à la surface d'un produit la comportant, lors de son usage.

L'invention vise à résoudre les problèmes de l'art antérieur des feuilles résistantes à l'abrasion par incorporation de charges très abrasives et des stratifiés la contenant.

Le but principal de l'invention est de fournir une feuille papetière, notamment utilisée pour fabriquer des stratifiés décoratifs, comportant des particules abrasives, cette feuille ayant une résistance à l'abrasion très élevée et/ou conférant une telle résistance au produit qui la comporte mais dont la fabrication de la feuille et/ou du produit la comprenant ne provoque pas une usure rapide des machines à papier et/ou de fabrication du produit la comportant, notamment des tôles des presses à stratifier.

Un autre but est que la distribution des particules soit uniforme.

Un autre but est que les particules abrasives ne perturbent pas la transparence ou l'effet décoratif des feuilles qui les contiennent.

Un autre but secondaire est que les particules abrasives soient bien retenues ou liées au papier.

La Demanderesse a trouvé que le but principal de l'invention est atteint si on utilise des particules abrasives enrobées dans une matière d'enrobage non abrasive.

On entend par "matière d'enrobage non abrasive", que ladite matière d'enrobage est moins dure que les particules à enrober et qu'elle diminue par enrobage le nombre et le saillant des arêtes que présentent morphologiquement les particules.

Les particules abrasives enrobées ont notamment une abrasivité EINLEHNER, déterminée selon le test décrit à l'exemple 1 ci-après, diminuée par rapport aux particules non enrobées.

Cette matière d'enrobage a pour fonction de diminuer suffisamment le caractère abrasif des particules non enrobées afin de diminuer, grâce à cet enrobage, l'usure des machines lors de la fabrication de la feuille papetière ainsi que l'usure des machines de fabrication des produits comportant la feuille. En outre cet enrobage n'affecte pas la résistance à l'abrasion de la feuille papetière car, lorsque celle-ci est soumise ultérieurement à l'usure, l'enrobage n'est pas résistant à l'abrasion et s'use sur la partie des particules soumises à l'abrasion de sorte que peut se développer le caractère de résistance à l'abrasion de la feuille dû à la présence des particules abrasives.

L'enrobage est donc, en partie au moins, temporaire et a pour fonction de retarder le caractère abrasif des particules.

En effet, dans le cadre de la présente invention, d'un côté, l'enrobage prévient l'usure des machines lors de la fabrication de la feuille ou des stratifiés et d'un autre côté, lorsque le stratifié obtenu avec la feuille est soumis à l'usure.

Bien que l'on connaisse des charges enrobées comme décrit précédemment dans l'art antérieur et que l'on recherche depuis plus de vingt-cinq ans, notamment dans le domaine des stratifiés décoratifs, à diminuer l'usure des machines à fabriquer les feuilles comportant ces charges et des machines à stratifier, l'homme du métier n'a encore jamais envisagé la solution préconisée par la présente invention.

L'homme du métier ayant pour but de développer un produit final résistant à l'abrasion grâce au caractère abrasif des particules, il n'a pas pensé à supprimer ou au moins à réduire au départ ce caractère abrasif des particules.

En particulier, la matière d'enrobage non abrasive est un polymère. Le polymère d'enrobage peut être un polymère naturel ou synthétique.

L'enrobage, selon son ionicité, peut apporter aussi une meilleure rétention des particules; on peut régler cette ionicité lors de la fabrication des polymères synthétiques.

L'invention fournit une feuille papetière comportant des particules abrasives lui conférant à l'usage une résistance à l'abrasion élevée qui comporte lesdites particules abrasives enrobées dans une matière non abrasive.

Plus particulièrement la feuille de l'invention se caractérise par le fait que les particules abrasives enrobées ont une abrasivité EINLEHNER, déterminée selon le test décrit dans l'exemple 1 ci-après,

inférieure ou égale à 55 g/m². De préférence cette abrasivité EINLEHNER est inférieure ou égale à 20 g/m².

En particulier la feuille selon l'invention se caractérise par le fait que les particules dites abrasives sont choisies parmi les particules d'alumine, de silice, du nitrure de bore, du carbure de silicium, du carbure de titane, du carbure de tungstène, de l'oxyde de zirconium, de l'oxyde de cérium, du verre, de céramique ou leurs mélanges. De préférence les particules sont des particules d'alumine.

Les particules peuvent être de formes diverses; par exemple elles peuvent être sphériques, ou sensiblement sphériques, polyédriques ou voire sous forme de fibres; de préférence ces particules avant enrobage présentent de nombreuses arêtes.

Selon un cas particulier, les particules abrasives enrobées ont une taille comprise entre 10 et 200 µm, de préférence entre 20 et 150 µm.

De préférence, les particules dites abrasives ont une dureté Mohs d'au moins 6, avant enrobage.

Plus particulièrement la matière d'enrobage doit avoir optiquement un aspect compatible avec l'utilisation de la feuille qui le contient c'est-à-dire qu'elle ne doit pas gêner la transparence de la feuille lorsque cette feuille est un overlay ou qu'elle doit être d'aspect compatible avec l'effet décoratif de la feuille lorsque cette feuille est une feuille décor. De plus elle ne doit pas jaunir lorsqu'elle est soumise à la température de stratification des stratifiés comportant les feuilles; elle ne doit pas non plus jaunir dans le temps.

La matière d'enrobage doit être transparente à translucide ou blanc à blanc grisâtre pour ne pas altérer l'aspect visuel de la feuille qui le comporte, notamment lorsque cette feuille est utilisée comme feuille overlay donc transparente.

Selon un cas particulier de l'invention, la matière non abrasive est un polymère.

Selon un cas particulier de l'invention, le polymère d'enrobage est choisi parmi les organopolysiloxanes, les homopolymères ou copolymères du styrène et ses dérivés, les homopolymères ou copolymères d'acides ou d'esters acryliques, les homopolymères ou copolymères d'acides ou d'esters méthacryliques dont le poly(méthacrylate de méthyle), les homopolymères ou copolymères vinyliques, les polyoléfines, les polysaccharides dont l'éthylcellulose.

Comme polysaccharides on peut utiliser des dérivés de la cellulose comme l'éthylcellulose ou des produits comme la chitine, extraite notamment de la carapace des crustacés.

De préférence le polymère est choisi parmi le polystyrène, le poly(méthacrylate de méthyle), l'éthylcellulose.

De préférence la matière d'enrobage représente 1 à 10 % en poids sec du poids en sec des particules enrobées.

Les feuilles peuvent être imprégnées ou couchées à l'aide d'une composition, en particulier à l'aide d'une résine thermodurcissable.

Selon un cas particulier de l'invention, la feuille se caractérise par le fait qu'elle comporte une résine thermodurcissable et plus particulièrement par le fait que la résine thermodurcissable est choisie parmi les résines mélamines, les résines benzoguanamines, les résines de polyester insaturé, les résines urées.

Plus particulièrement la feuille selon l'invention se caractérise par le fait qu'elle comporte, entre 1 et 70 %, de préférence entre 20 et 40%, en poids sec de particules abrasives enrobées par rapport à son poids sec total, hors le poids de résine thermodurcissable le cas échéant.

La feuille selon l'invention peut être utilisée comme feuille protectrice de recouvrement dite "overlay". La feuille est placée sur la feuille décorative du stratifié.

Avantageusement cette feuille permet d'obtenir des feuilles overlays de faible grammage et apportant cependant une résistance à l'abrasion élevée et donc ne nuisant pas à la bonne visibilité du décor du stratifié se trouvant en dessous.

L'invention concerne aussi une feuille overlay pour stratifiés résistants à l'abrasion qui se caractérise par le fait qu'elle comporte ladite feuille avec les particules abrasives enrobées.

Dans un autre cas, la feuille selon l'invention peut être utilisée directement comme feuille décorative du stratifié.

L'invention concerne aussi une feuille décorative pour stratifiés résistants à l'abrasion caractérisée par le fait qu'elle comporte ladite feuille avec les particules abrasives enrobées.

La feuille selon l'invention est obtenue par voie papetière à partir d'une dispersion à base de fibres de cellulose en milieu aqueux, les particules abrasives enrobées étant ajoutées en masse aux fibres de cellulose. La dispersion comporte de préférence un agent de résistance humide.

S'il s'agit d'une feuille destinée au décor, la dispersion peut comporter en outre des pigments opacifiant ou colorant.

La feuille peut éventuellement être constituée de plusieurs jets, le jet supérieur contenant les particules abrasives enrobées.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une feuille papetière selon l'invention dans lequel on introduit dans la feuille, éventuellement en surface, les particules abrasives sous forme enrobée dans ladite matière non abrasive.

En particulier, l'invention concerne aussi le procédé de fabrication par voie papetière de la feuille à base de fibres de cellulose qui se caractérise en ce qu'on ajoute, en masse, dans la caisse de tête de la machine à papier contenant les fibres de cellulose, lesdites particules abrasives enrobées dans ladite matière non abrasive.

L'invention concerne aussi un autre cas particulier de procédé de fabrication par voie papetière de la feuille à base de fibres de cellulose qui se caractérise en ce qu'on ajoute, à l'aide d'une autre caisse de tête sur la machine à papier, en surface de la feuille en formation humide, lesdites particules abrasives enrobées dans ladite matière non abrasive.

Les particules abrasives enrobées peuvent également être introduites par d'autres techniques comme mentionné précédemment, en particulier par des procédés d'imprégnation, notamment en mélange avec une dite résine d'imprégnation, ou par des procédés de dépôt en surface. En particulier les procédés de dépôt en surface, notamment par couchage ou par pulvérisation, peuvent être mis en oeuvre sur une feuille préalablement imprégnée par une résine thermodurcissable et éventuellement après impression de la feuille dans le cas d'une feuille décorative. Dans tous les cas, les particules enrobées préviennent l'usure des machines mises en oeuvre.

La feuille selon l'invention peut être aussi une feuille décorative dite feuille finie, servant à l'élaboration du troisième type de panneaux décoratifs définis dans la partie introductive du présent mémoire. Cette feuille peut être avantageusement imprimée sans user les machines d'impression.

L'invention concerne aussi un stratifié résistant à l'abrasion qui se caractérise par le fait qu'il comporte comme feuille dite "overlay", une feuille selon l'invention.

L'invention concerne aussi un stratifié résistant à l'abrasion qui se caractérise par le fait qu'il comporte comme feuille décor, une feuille selon l'invention.

Selon un cas particulier de l'invention, le stratifié comportant la feuille avec les particules enrobées se caractérise par le fait que sa résistance à l'abrasion TABER, mesurée selon la norme NF-EN-483-2 (1991) est supérieure ou égale à 3000 tours.

Éventuellement le stratifié peut comporter comme feuille décor la feuille selon l'invention et de plus une feuille "overlay" classique (sans particules abrasives) pour une résistance à l'abrasion encore supérieure.

Dans une autre éventualité le stratifié peut comporter à la fois une feuille décor et une feuille "overlay" toutes les deux selon l'invention pour une résistance à l'abrasion encore supérieure.

Selon un cas particulier de l'invention le stratifié se caractérise par le fait qu'il a un haut brillant. Ce haut brillant est obtenu grâce à l'état de surface des tôles de la presse à stratifier qui n'est pas altéré sous l'abrasivité des particules abrasives, ces particules étant enrobées dans ladite matière non abrasive.

L'invention concerne aussi le procédé de fabrication d'un stratifié qui se caractérise en ce qu'on place sur la pile des différents composants du stratifié au moins une feuille comportant les particules abrasives enrobées, et on presse ensemble cette feuille et les autres composants du stratifié.

Dans le cas d'un stratifié dit haute pression, les composants du stratifié autres que la feuille comportant les particules abrasives enrobées sont les feuilles kraft imprégnées de résine thermodurcissable et la feuille décorative, éventuellement imprégnée d'une résine thermodurcissable, dans le cas où cette feuille décorative ne comporte pas les charges abrasives enrobées.

Dans le cas d'un stratifié basse pression, les composants du stratifié autres que la feuille comportant les particules abrasives enrobées sont le panneau support comme un panneau de particules agglomérées et une feuille décorative imprégnée d'une résine thermodurcissable, dans le cas où cette feuille décorative ne comporte pas les charges abrasives enrobées.

Les exemples non limitatifs suivants permettront de mieux comprendre l'invention :

EXEMPLE 1 COMPARATIF :

On réalise une feuille témoin avec des particules abrasives d'alumine non enrobées. Ces particules d'alumine ont une dureté KNOOP de 2100 soit une dureté MOHS de 9; elles ont une taille moyenne de 100 μm .

Les particules d'alumine utilisées se caractérisent par une abrasivité EINLEHNER de 86 g/m^2 . A titre comparatif, déterminée dans les mêmes conditions de test, l'abrasivité EINLEHNER des particules d'oxyde de titane, qui sont parmi les charges papetières usuelles les plus abrasives, est de 14 g/m^2 .

L'abrasivité EINLEHNER des particules a été déterminée dans les conditions de test suivantes :

Le pigment est séché à l'étuve à 105°C pendant 24 heures puis on met en suspension 10 g de ce produit dans 1000g d'eau distillée. Le pH est réajusté à 6 avec du sulfate d'alumine.

Le principe de cette mesure consiste à faire circuler entre un mobile et une grille métallique, sous forte agitation, les particules de l'échantillon à tester. La durée standard de ce test est de 120 minutes mais peut être diminuée dans le cas de produits très abrasifs, en effet la perte de masse de la toile ne doit pas dépasser 40 mg soit 130g/m².

- 5 Dans le cas présent les charges à tester étant très abrasives, la durée du test est fixée à 30 minutes. L'abrasivité du produit à tester représente la perte de masse de la toile métallique au m² et est déterminée, en g/m², selon la formule de calcul suivante :

$$\text{Abrasive Einlehner} = X \cdot 10^{-3} / 305 \cdot 10^{-6}$$

- 10 X étant la différence des masses de la toile avant et après abrasion en mg et $305 \cdot 10^{-6}$ étant la surface de la toile abrasée en m².

- On fabrique une feuille témoin overlay sur une machine à papier de type Foudrinier à partir d'une composition en milieu aqueux de fibres de cellulose raffinée à 20°SR (degrés SCHOEPPER-RIEGLER). On ajoute aux fibres, en masse, les particules d'alumine. La feuille contient aussi 2% en poids sec d'un agent de résistance humide à base de résine mélamine-formaldéhyde.

La feuille après séchage a un grammage de 43 g/m².

On détermine le taux de cendres selon la norme ISO 2144(1987) à 420°C; la feuille comporte environ 8,6 % de matières minérales constituées majoritairement de l'alumine, les autres matières minérales étant des résidus minéraux contenus dans la pâte à papier et les additifs.

- 20 On imprègne la feuille avec une résine mélamine-formaldéhyde en milieux aqueux, le taux d'imprégnation est de 72 % c'est-à-dire qu'il y a environ 72 grammes de résine en poids sec pour 100 grammes de papier imprégné.

- On stratifie cette feuille pour fabriquer un stratifié haute pression selon la méthode et les conditions opératoires suivantes : on empile 5 feuilles de papier kraft imprégnées de résine phénolique puis une feuille décor imprimée, imprégnée de résine mélamine-formaldéhyde et enfin on place la feuille overlay imprégnée.

On chauffe les plateaux de la presse à stratifier à 160 °C et on applique une pression de 6,9 MPa (70 kg/cm²) pendant 30 minutes.

- On mesure la résistance à l'abrasion du stratifié obtenu selon la norme NF-EN 438-2(1991) paragraphe 6. Cette résistance se caractérise par l'usure moyenne R qui est de l'ordre de 4300 tours.

EXEMPLE 2 :

Les particules d'alumine du témoin sont enrobées en mettant ces particules en suspension dans un lit fluidisé et en y vaporisant le polymère, du poly(méthacrylate de méthyle), préalablement dissout dans du dichlorométhane. Il y a environ 1,5 % de polymère en poids des particules enrobées.

- 5 La taille des particules enrobées est sensiblement la même que celle des particules non enrobées; les particules ont été enrobées d'une fine pellicule de polymère. On vérifie au microscope électronique à balayage que la pellicule enrobe de façon continue les particules d'alumine.

On détermine l'abrasivité EINLEHNER des particules enrobées, mesurée dans les conditions du témoin. Cette abrasivité est de 45 g/m², elle est donc nettement inférieure à celle du
10 témoin.

On fabrique comme pour le témoin une feuille overlay sur une machine à papier de type Foudrinier à partir d'une composition en milieu aqueux de fibres de cellulose raffinée à 20°SR (degrés SCHOEPPE-RIEGLER). On ajoute aux fibres, en masse, des particules d'alumine de l'exemple mais enrobées dans le poly(méthacrylate de méthyle). La feuille contient aussi 2% en
15 poids sec d'un agent de résistance humide à base de résine mélamine-formaldéhyde.

La feuille après séchage a un grammage de 38 g/m².

On détermine le taux de cendres selon la norme ISO 2144(1987) à 420°C; la feuille comporte environ 10 % de matières minérales constituées majoritairement de l'alumine, les autres matières minérales étant des résidus minéraux contenus dans la pâte à papier et les additifs.

- 20 On imprègne la feuille avec une résine mélamine-formaldéhyde en milieux aqueux, le taux d'imprégnation est de 70 % c'est-à-dire qu'il y a environ 70 grammes de résine en poids sec pour 100 grammes de papier imprégné.

On stratifie cette feuille pour fabriquer un stratifié haute pression selon la méthode et les conditions opératoires de l'exemple comparatif 1.

- 25 On mesure la résistance à l'abrasion du stratifié obtenu selon la norme NF-EN 438-2(1991) paragraphe 6. Cette résistance se caractérise par l'usure moyenne R qui est de l'ordre de 4500 tours. Cette résistance a donc été maintenue par rapport au témoin de l'exemple comparatif 1.

On vérifie visuellement que le polymère d'enrobage n'a pas jauni lors de la stratification.

- 30 On vérifie aussi que la présence des charges enrobées n'a pas diminué la transparence de la feuille les comportant par rapport à celle du témoin et que l'effet décoratif du stratifié n'est pas altéré.

On vérifie aussi que les caractéristiques mécaniques (résistance à la traction, résistance à l'état humide) et la porosité de la feuille de papier ont été conservées par rapport au témoin.

EXEMPLE 3 :

Les particules d'alumine du témoin sont enrobées en mettant ces particules en suspension dans un lit fluidisé et en y vaporisant le polymère, du polystyrène, préalablement dissout dans du toluène. Il y a environ 2,5 % de polymère en poids des particules enrobées. La taille des particules enrobées est sensiblement la même que celle des particules non enrobées; les particules ont été enrobées d'une fine pellicule de polymère. On vérifie au microscope électronique à balayage que la pellicule enrobe de façon continue les particules d'alumine.

On détermine l'abrasivité EINLEHNER des particules enrobées, mesurée dans les conditions du témoin. Cette abrasivité est de 15 g/m², elle est donc au même niveau que celle des particules d'oxyde de titane et est presque six fois inférieure à celle du témoin.

On fabrique, comme pour le témoin et dans l'exemple 2, une feuille overlay sur une machine à papier de type Foudrinier à partir d'une composition en milieu aqueux de fibres de cellulose raffinée à 20°SR (degrés SCHOEPFER-RIEGLER). On ajoute aux fibres, en masse, des particules d'alumine enrobées dans le polystyrène. La feuille contient aussi 2% en poids sec d'un agent de résistance humide à base de résine mélamine-formaldéhyde.

La feuille après séchage a un grammage de 38 g/m².

On détermine le taux de cendres selon la norme ISO 2144(1987) à 420°C; la feuille comporte environ 9 % de matières minérales constituées majoritairement de l'alumine, les autres matières minérales étant des résidus minéraux contenus dans la pâte à papier et les additifs.

On imprègne la feuille avec une résine mélamine-formaldéhyde en milieux aqueux, le taux d'imprégnation est de 73 % c'est-à-dire qu'il y a environ 73 grammes de résine en poids sec pour 100 grammes de papier imprégné.

On stratifie cette feuille pour fabriquer un stratifié haute pression selon la méthode et les conditions opératoires de l'exemple comparatif 1.

On mesure la résistance à l'abrasion du stratifié obtenu selon la norme NF-EN 438-2(1991) paragraphe 6. Cette résistance se caractérise par l'usure moyenne R qui est de l'ordre de 4000 tours. Cette résistance a donc été maintenue par rapport au témoin de l'exemple comparatif 1.

On vérifie visuellement que le polymère d'enrobage n'a pas jauni lors de la stratification.

On vérifie aussi que la présence des charges enrobées n'a pas diminué la transparence de la feuille les comportant par rapport à celle du témoin et que l'effet décoratif du stratifié n'est pas altéré.

On vérifie aussi que les caractéristiques mécaniques (résistance à la traction, résistance à l'état humide) et la porosité de la feuille de papier ont été conservées par rapport au témoin.

EXEMPLE 4 :

5 Les particules d'alumine du témoin sont enrobées en mettant ces particules en suspension dans un lit fluidisé et en y vaporisant le polymère, de l'éthylcellulose, préalablement dissout dans du toluène. Il y a environ 1,5 % de polymère en poids des particules enrobées. La taille des particules enrobées est sensiblement la même que celle des particules non enrobées; les particules ont été enrobées d'une fine pellicule de polymère. On vérifie au microscope électronique à balayage que la
10 pellicule enrobe de façon continue les particules d'alumine.

On détermine l'abrasivité EINLEHNER des particules enrobées, mesurée dans les conditions du témoin. Cette abrasivité est de 55 g/m², elle est donc nettement inférieure à celle du témoin.

On fabrique comme pour le témoin une feuille overlay sur une machine à papier de type
15 Foudrmier à partir d'une composition en milieu aqueux de fibres de cellulose raffinée à 20°SR (degrés SCHOEPER-RIEGLER). On ajoute aux fibres, en masse, des particules d'alumine de l'exemple mais enrobées dans l'éthylcellulose. La feuille contient aussi 2% en poids sec d'un agent de résistance humide à base de résine mélamine-formaldéhyde.

La feuille après séchage a un grammage de 38 g/m².

20 On détermine le taux de cendres selon la norme ISO 2144(1987) à 420°C; la feuille comporte environ 10 % de matières minérales constituées majoritairement de l'alumine, les autres matières minérales étant des résidus minéraux contenus dans la pâte à papier et les additifs.

On imprègne la feuille avec une résine mélamine-formaldéhyde en milieux aqueux, le taux d'imprégnation est de 70 % c'est-à-dire qu'il y a environ 70 grammes de résine en poids sec pour
25 100 grammes de papier imprégné.

On stratifie cette feuille pour fabriquer un stratifié haute pression selon la méthode et les conditions opératoires de l'exemple comparatif 1.

On mesure la résistance à l'abrasion du stratifié obtenu selon la norme NF-EN 438-2(1991) paragraphe 6. Cette résistance se caractérise par l'usure moyenne R qui est de l'ordre de 4500 tours .

30 Cette résistance a donc été maintenue par rapport au témoin de l'exemple comparatif 1.

On vérifie visuellement que le polymère d'enrobage n'a pas jauni lors de la stratification.

On vérifie aussi que la présence des charges enrobées n'a pas diminué la transparence de la feuille les comportant par rapport à celle du témoin et que l'effet décoratif du stratifié n'est pas altéré.

On vérifie aussi que les caractéristiques mécaniques (résistance à la traction, résistance à l'état
5 humide) et la porosité de la feuille de papier ont été conservées par rapport au témoin.

REVENDICATIONS

1. Feuille papetière comportant des particules abrasives lui conférant à l'usage une résistance à l'abrasion élevée caractérisée par le fait qu'elle comporte lesdites particules abrasives enrobées dans une matière d'enrobage non abrasive.

2. Feuille selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la matière d'enrobage non abrasive est un polymère.

3. Feuille selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisée par le fait que les particules abrasives enrobées ont une abrasivité EINLEHNER, déterminée selon le test décrit dans l'exemple 1 de la description, inférieure ou égale à 55 g/m².

4. Feuille selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les particules sont choisies parmi les particules d'alumine, de la silice, du nitrure de bore, du carbure de silicium, du carbure de titane, du carbure de tungstène, de l'oxyde de zirconium, de l'oxyde de cérium, du verre, de céramique ou leurs mélanges.

5. Feuille selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que, les particules abrasives enrobées ont une taille moyenne comprise entre 10 et 200 µm, de préférence entre 20 et 150 µm.

6. Feuille selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que, les particules abrasives ont une dureté Mohs d'au moins 6 avant enrobage.

7. Feuille selon l'une des revendications 2 à 6, caractérisée par le fait que le polymère d'enrobage est choisi parmi les organopolysiloxanes, les homopolymères ou copolymères du styrène et ses dérivés, les homopolymères ou copolymères d'acides ou d'esters acryliques, les homopolymères ou copolymères d'acides ou d'esters méthacryliques dont le poly(méthacrylate de méthyle), les homopolymères ou copolymères vinyliques, les polyoléfines, les polysaccharides dont l'éthylcellulose.

8. Feuille selon la revendication 2 à 7, caractérisée par le fait que le polymère d'enrobage représente 1 à 10 % en poids sec du poids en sec des particules enrobées.

9. Feuille selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait qu'elle comporte une résine thermodurcissable.

10. Feuille selon la revendication 9, caractérisée par le fait que la résine est choisie parmi les résines mélamines, les résines benzoguanamines, les résines de polyester insaturé, les résines urées.

11. Feuille selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'elle comporte entre 1 et 70 %, de préférence entre 1 et 40 % en poids sec desdites particules enrobées par rapport à son poids sec total, hors le poids de la résine thermodurcissable le cas échéant.

12. Feuille overlay pour stratifiés résistants à l'abrasion caractérisée par le fait qu'elle
5 comporte une feuille selon l'une des revendications 1 à 11.

13. Feuille décorative pour stratifiés résistants à l'abrasion caractérisée par le fait qu'elle comporte une feuille selon l'une des revendications 1 à 11.

14. Stratifié résistant à l'abrasion caractérisé par le fait qu'il comporte comme feuille overlay, une feuille selon la revendication 12.

10 15. Stratifié résistant à l'abrasion caractérisé par le fait qu'il comporte comme feuille décorative une feuille selon la revendication 13.

16. Stratifié selon l'une des revendications 14 ou 15 caractérisé par le fait que sa résistance à l'abrasion TABER, mesurée selon la norme NF-EN-483-2 (1991) est supérieure ou égale à 3000 tours.

15 17. Stratifié selon l'une des revendications 14 à 16 caractérisé par le fait qu'il a un haut brillant.

18. Procédé de fabrication d'une feuille papetière selon d'une des revendications 1 à 13 caractérisé en ce qu'on introduit dans la feuille lesdites particules abrasives sous forme enrobée dans ladite matière non abrasive.

20 19. Procédé de fabrication par voie papetière d'une feuille à base de fibres de cellulose selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'on ajoute, en masse, dans la caisse de tête de la machine à papier contenant les fibres de cellulose, lesdites particules abrasives enrobées dans ladite matière non abrasive.

25 20. Procédé de fabrication par voie papetière d'une feuille à base de fibres de cellulose selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'on ajoute, à l'aide d'une autre caisse de tête sur la machine à papier, en surface de la feuille en formation humide, lesdites particules abrasives enrobées dans ladite matière non abrasive.

30 21. Procédé de fabrication d'un stratifié caractérisé en ce qu'on place sur la pile des différents composants du stratifié, au moins une feuille selon l'une des revendications 1 à 13 ou obtenue selon l'une des revendications 18 ou 19, et on presse ensemble cette feuille et les autres composants du stratifié.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 97/00055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6: D21H27/28 D21H17/69

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6: D21H C09C C09K C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 9309 Derwent Publication Ltd., London, GB; Class A32, AN 93-070329 XP002014120 & JP 05 015 772 A (NIPPON JUNYAKU), 26 January 1993 (26.01.93) cited in the application, see abstract --- | 1-7 |
| A | FR 1 543 107 A (NATIONAL LEAD COMPANY) 18 October 1968 cited in the application, see page 2, column 2, line 45- line 50; see page 7, column 2, line 51- page 8, column 1, line 1 --- | 1-7 |
| A | GB 1 574 068 A (NEUSIEDLER AG) 03 September 1980 (03.09.80), see the whole document --- | 1-7,11 |
| A | WO 93 01935 A (NEVAMAR CORP) 04 February 1993 (04.02.93) see the whole document --- | 1-21 |
| | --- -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 March 1997 (27.03.97)

Date of mailing of the international search report

18 April 1997 (18.04.97)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 97/00055

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | US 3 661 673 A (MERRIAM JOHN B) 09 May 1972 (09.05.72) cited in the application, see the whole document | 1-21 |
| A | EP 0 505 230 A (RHONE POULENC CHIMIE) 23 September 1992 (23.09.92), cited in the application see the whole document | 1-7 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

normal patent family members

International Application No
PCT/JP97/00055

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|--|--|
| FR 1543107 A | | BE 706064 A DE 1694704 A GB 1166366 A NL 6714077 A,B SE 342247 B US 3546150 A | 18-03-68 06-05-71 08-10-69 06-05-68 31-01-72 08-12-70 |
| GB 1574068 A | 03-09-80 | DE 2746968 A | 03-05-78 |
| WO 9301935 A | 04-02-93 | US 5266384 A BR 9206289 A CA 2113445 A EP 0594753 A JP 6509035 T US 5466511 A | 30-11-93 02-08-94 04-02-93 04-05-94 13-10-94 14-11-95 |
| US 3661673 A | 09-05-72 | NONE | |
| EP 0505230 A | 23-09-92 | FR 2674251 A JP 5115772 A JP 7063614 B | 25-09-92 14-05-93 12-07-95 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 97/00055

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 D21H27/28 D21H17/69

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 D21H C09C C09K C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 9309 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 93-070329 XP002014120 & JP 05 015 772 A (NIPPON JUNYAKU KK) , 26 Janvier 1993 cité dans la demande voir abrégé | 1-7 |
| A | FR 1 543 107 A (NATIONAL LEAD COMPANY) 18 Octobre 1968 cité dans la demande voir page 2, colonne 2, ligne 45 - ligne 50 voir page 7, colonne 2, ligne 51 - page 8, colonne 1, ligne 1 --- -/- | 1-7 |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 Mars 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18. 04. 97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Songy, 0

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 97/00055

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|---|-------------------------------|
| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | GB 1 574 068 A (NEUSIEDLER AG) 3 Septembre 1980 voir le document en entier | 1-7, 11 |
| A | WO 93 01935 A (NEVAMAR CORP) 4 Février 1993 voir le document en entier | 1-21 |
| A | US 3 661 673 A (MERRIAM JOHN B) 9 Mai 1972 cité dans la demande voir le document en entier | 1-21 |
| A | EP 0 505 230 A (RHONE POULENC CHIMIE) 23 Septembre 1992 cité dans la demande voir le document en entier | 1-7 |

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 97/00055

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| FR 1543107 A | | BE 706064 A | 18-03-68 |
| | | DE 1694704 A | 06-05-71 |
| | | GB 1166366 A | 08-10-69 |
| | | NL 6714077 A,B | 06-05-68 |
| | | SE 342247 B | 31-01-72 |
| | | US 3546150 A | 08-12-70 |
| GB 1574068 A | 03-09-80 | DE 2746968 A | 03-05-78 |
| WO 9301935 A | 04-02-93 | US 5266384 A | 30-11-93 |
| | | BR 9206289 A | 02-08-94 |
| | | CA 2113445 A | 04-02-93 |
| | | EP 0594753 A | 04-05-94 |
| | | JP 6509035 T | 13-10-94 |
| | | US 5466511 A | 14-11-95 |
| US 3661673 A | 09-05-72 | AUCUN | |
| EP 0505230 A | 23-09-92 | FR 2674251 A | 25-09-92 |
| | | JP 5115772 A | 14-05-93 |
| | | JP 7063614 B | 12-07-95 |

